Квантово-механическое описание химической связи и принцип тождественности частиц.

Безверхний Владимир Дмитриевич.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

Если рассматривать физическую природу химической связи, то можно утверждать, что квантовая механика (классический подход) описывает химическую связь абсолютно формально, то есть, в соответствии с афоризмом Дэвида Мермина: “Заткнись и считай!”.

Такой формализм обусловлен тем, что используя известные классические взаимодействия между частицами, объяснить причину образование химической связи не представляется возможным. Так как энергия химической связи - это прямое следствие принципа тождественности частиц (в нашем случае, тождественность электронов связи).

Если быть более точным, то примерно 80 % энергии химической связи обусловлено именно тождественностью электронов связи (в молекуле водорода 5/6 энергии связи это обменная энергия). Вдумайтесь в цифры: 80 % энергии химической связи – это энергия обусловлена квантовыми эффектами!

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} = H : H$$

Следует четко понимать, что если нет тождественности электронов (принцип не имеет аналогов в классической механике), то тогда нет и причины для образования химической связи, поскольку используя силы в классической векторной форме невозможно описать химическую связь.

Напомню, что принцип тождественности частиц означает принципиальную невозможность экспериментально различить одинаковые частицы (например, электроны химической связи). Следствием принципа тождественности есть принцип Паули.

Особо отмечу, то из выше сказанного строго следует, что “электромагнитное описание” химической связи принципиально невозможно. То есть, исходя только из кулоновского притяжения-отталкивания электронов и ядер, описать химическую связь невозможно, так как химическая связь имеет квантовую природу.

Квантовая химия, например метод молекулярных орбиталей, основываясь именно на принципе тождественности частиц, дает приближенную математическую модель молекул. Поэтому, в классическом описании (используемом в квантовой химии), физического обоснования химической связи быть не может по определению.

Так как данный вопрос имеет фундаментальное значение для понимания природы (и проблемы) химической связи приведу несколько цитат, которые полностью проясняют ситуацию.

“…Помимо электростатического отталкивания между атомными ядрами, в простой молекуле Y : Y существует также отталкивание между двумя электронами, образующими связь.

Каким образом в таком случае вообще можно объяснить образование связи между отдельными атомами Y·?

Можно утверждать, что энергия необходимая для образования связи, возникает вследствие притяжения между электронами и ядрами следующим образом. Электроны, участвующие в образовании связи между двумя ядрами… эквивалентны и неразличимы. Это означает, что нельзя рассматривать как какой-либо из них принадлежащим данному атому в большей степени, чем другому.

Значение спаривания электронов состоит в том, что оно представляет каждому из них максимально возможную свободу движения по орбиталям двухатомной системы вместо “локализации” на отдельных атомах…

Квантовомеханические расчеты указывают на то, что свобода движения электронов является чрезвычайно важным фактором. Это видно из того, что пять шестых энергии связи в молекуле водорода может быть отнесено за счет делокализации электронов между ядрами...” [1].

Изучая органическую химию на 3-м курсе университета (химический факультет), я использовал как базовый учебник именно “Основы органической химии” (Дж. Робертс, М. Касерио) [1]. После прочтения данной цитаты, я уже не мог далее работать, так как понимал, что физического обоснования химической связи нет! Мой любимый учебник очень сильно меня расстроил (первый и последний раз). Я вышел из библиотеки и долго гулял по городу (Черновцы), размышляя о том, что все это значит…

Особо отмечу, что используя только классические представления о притяжении-отталкивании между электронами и ядрами, невозможно описать даже одноэлектронную связь, то есть, когда нет отталкивания между электронами. Это показал в 1928 году Л. Полинг на примере молекулярного иона водорода (H_2^+).

Полинг анализировал взаимодействие атома водорода и протона на всем диапазоне длин (допустил, что атом водорода и протон сохраняются при сближении), и показал, что связь в этом случае не образуется [2, 3].

То есть, исходя из классических представлений (кулоновское притяжение-отталкивание) невозможно объяснить даже образование одноэлектронной связи в молекулярном ионе водорода - учтите, что данная система состоит только из двух протонов и одного электрона $[H \cdot H]^+$.

Еще приведу красноречивую цитату из книги Луи де Бройля “Революция в физике”, в которой кратко и ясно показан формализм квантовой механики в отношении химической связи. Данную книгу, как и многие другие, я изучал, когда пытался найти теоретическое обоснование трехэлектронной связи с кратностью 1,5. Эта книга написана очень хорошо - глубина мыслей Де Бройля просто поражает.

“…Другим замечательным приложением волновой механики стала теория молекулы водорода, или в более общем виде, теория гомеополярной молекулы…

Классическая теория в некоторой степени позволяет нам понять происхождение связей, соединяющих атомы гетерополярной молекулы, то есть молекулы, атомы которой обладают различным сродством к электрону.

Действительно, в этом случае можно себе представить, что различные атомы молекулы превращаются в ионы, отдавая или присоединяя электроны. Поэтому можно думать, что стабильность молекулярной структуры обусловлена действием кулоновских сил между различными образовавшимися ионами.

Однако случай гомеополярных молекул, например, весьма важный случай молекул, состоящих из двух атомов одинаковой природы, был раньше для физиков наиболее затруднительным, так как не существовало никаких причин, чтобы атомы с одинаковым сродством к электрону превращались в ионы различных знаков.

Следовательно, оставалось неясным, какого типа силы могут действовать между этими нейтральными атомами, чтобы обеспечить их связь в молекуле. Все, что приходило в голову, оказывалось для этой роли слишком слабым.

Волновая механика позволяет, и это немалый успех, понять природу гомеополярных связей, введя понятие обменной энергии.

Вот что означает это несколько таинственное выражение: если тщательно исследовать с помощью волновой механики поведение системы, содержащей тождественные частицы, оказывается, что в выражении для энергии системы наряду с членами, описывающими известное взаимодействие между частицами, появляются члены нового типа, связанные с тем, что тождественные частицы могут меняться местами.

Эти члены и описывают то, что мы назвали обменной энергией. Им соответствуют силы совершенно нового типа, которые невозможно представить в классической векторной форме и которые огромны по величине.

Эти новые силы – неизбежное следствие формализма новой механики, однако, оказывается, их нельзя объяснить физически, в старом смысле этого слова...

Не останавливаясь больше на этих очень интересных свойствах обменной энергии, мы хотели бы показать, как объяснить образование гомеополярной молекулы. Простейший пример такой молекулы дает молекула водорода, состоящая из двух атомов, каждый из которых содержит один электрон. Когда два атома водорода, вначале находящиеся далеко друг от друга, начинают сближаться, они стремятся образовать механическую систему с двумя электронами. Поэтому между этими двумя электронами появляется обменная энергия.

Эту энергию можно вычислить методами волновой механики с учетом принципа Паули и существования спина. Это и проделали Гайтлер и Лондон. Они получили следующий результат: если спиновые векторы обоих электронов имеют одинаковые знаки, то обменная энергия соответствует отталкиванию между атомами, и молекула образоваться не может.

Если, наоборот, векторы спинов имеют противоположные знаки, обменная энергия соответствует притяжению атомов…

Эта теория хорошо объясняет образование и свойства молекулы водорода… электроны двух атомов водорода способны образовать пару с противоположно направленными векторами спина. Эта пара, обладая очень большой стабильностью, представляет собой связующее звено между двумя атомами и заставляет их соединятся в единую молекулу…

Отсюда видно, что существование химической валентности связано с наличием обменной энергии между электронами.

Теперь понятно, почему попытки объяснить валентные силы с помощью векторной схемы, применимой в остальных случаях не дали по-настоящему удовлетворительного результата.

Кроме того, тот факт, что два электрона, образуя пару, как бы нейтрализуются и не влияют больше ни на какие молекулярные взаимодействия, объясняет валентное насыщение, абсолютно несовместимое с представлением и валентностях как о силах старого типа…

Принцип Паули выражает весьма специфическое свойство электронов и других частиц, которые ему подчиняются. Действительно, на сегодняшний день почти невозможно понять, каким образом две тождественные частицы взаимно запрещают друг другу занять одно и то же состояние. Этот тип взаимодействия совершенно отличается от взаимодействия в классической физике. Его физическая природа пока нам совершенно неизвестна. По-видимому, это одна из самых важных задач и к тому же самых трудных, которую предстоит решить физикам-теоретикам будущего, чтобы выяснить физические истоки принципа запрета.

Чтобы показать, насколько далеко мы ушли от старых представлений, рассмотрим случай газа из частиц одинаковой природы, подчиняющихся принципу Паули, например электронного газа. Согласно принципу запрета, никакие два электрона этого газа не могут находится в одном и том же

состоянии прямолинейного равномерного движения, ибо здесь состояния прямолинейного равномерного движения квантованы.

С классической точки зрения это означало бы, что частица, расположенная в некоторой точке сосуда, содержащего газ, будет мешать любой другой частице газа иметь такое же состояние. Это совершенно парадоксально, так как сосуд с газом можно взять сколь угодно большим и, следовательно, расстояние между частицами может быть сколь угодно велико. Однако этот парадокс тесно связан с соотношениями неопределенности Гейзенберга и исчезает, если принять их во внимание. Действительно, прямолинейное и равномерное движение частиц соответствует вполне определенной энергии этих частиц.

Таким образом, соотношения неопределенности запрещают говорить одновременно о положении и состоянии движения двух частиц. Сам факт, что мы говорим о том, что энергетические состояния частиц вполне определены, не позволяет нам больше говорить о расстоянии между ними, ибо они при этом никак не локализованы.

Этот пример показывает, что физическую интерпретацию принципа запрета нужно обязательно проводить целиком вне рамок классических представлений…” [4].

В конце уточню, что образование энергии химической связи все-таки можно объяснить физически на основании дефекта массы (релятивисткой) электронов связи, что дает возможность точно предсказать диапазон длин для “сильных” и “слабых” химических связей исходя только из “боровского радиуса” атома (химическая связь – это стоячая волна де Бройля) [5, 6].

Данный подход также логически приводит нас к тому, что электроны химической связи обезличиваются и теряют свою индивидуальность: после образования связи отдельных электронов уже не существует, а есть “кипящая масса” реальных электронов и виртуальных электронов и позитронов, которые находятся внутри связи.

Действительно, электроны химической связи эквивалентны и буквально неразличимы, что полностью соответствует принципу тождественности одинаковых частиц.

1. Roberts J., Caserio M. “Fundamentals of Organic Chemistry”. Russian translation in 2 volumes. Moscow, “Mir”, 1978. Volume 1, pp. 252 – 253 (Original English title: Basic Principles of Organic Chemistry).

2. Pauling L. Nature of the chemical bond. Translated from English by M. E. Dyatkina under the guidance of professor Y. K. Sirkin, State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, Moscow, Leningrad, 1947, p. 25.

3. Pauling, L. (1928). “The Application of the Quantum Mechanics to the Structure of the Hydrogen Molecule and Hydrogen Molecule-Ion and to Related Problems”. Chemical Reviews 5(2): 173–213. Doi: 10.1021/cr60018a003.

4. Louis de Broglie “Revolution in Physics”. P. 125-126, 124. Atomizdat; Moscow; 1965, 134 pages.

5. Bezverkhniy V. D. Bohr Model of the Atom, Mass Defect and Chemical Bond. SSRN Electronic Journal, 5 Dec 2022. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4257744

6. Bezverkhniy V. D. Chemical Bond, De Broglie Waves and Bond Multiplicity. SSRN Electronic Journal, 20 Dec 2022. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4286930